

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-11477

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D	5/10			
C 2 3 C	28/02			
C 2 5 D	5/12			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-178597

(22)出願日 平成5年(1993)6月28日

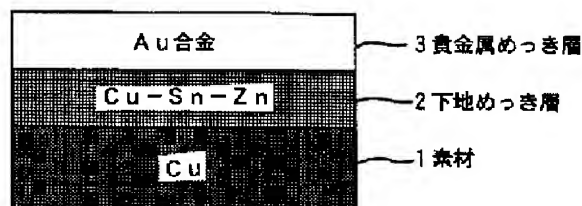
(71)出願人 000228165
日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
(72)発明者 高橋 健二
神奈川県平塚市平塚2丁目33番4号
(74)代理人 弁理士 高月 猛

(54)【発明の名称】 貴金属めっき品

(57)【要約】

【目的】 広範囲な腐食環境下において良好な耐食性を示す貴金属めっき品、及びそれに加えて耐熱性や半田ねれ性も具備した貴金属めっき品を提供する。

【構成】 この発明の貴金属めっき品は、素材1の表面に、Cu-Sn-Zn合金の下地めっき層2を形成し、その上に貴金属めっき層3を形成してなる貴金属めっき品において、前記下地めっき層2中のSn比率が25wt%以上であることを要旨としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 素材の表面に、Cu-Sn-Zn合金の下地めっき層を形成し、その上に貴金属めっき層を形成してなる貴金属めっき品において、前記下地めっき層中のSn比率が25wt%以上であることを特徴とする貴金属めっき品。

【請求項2】 Cu-Sn-Zn合金に代えて、Cu-Sn合金の下地めっき層を形成した請求項1記載の貴金属めっき品。

【請求項3】 下地めっき層と貴金属めっき層との間にNiめっき層を形成した請求項1又は2記載の貴金属めっき品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた耐食性を有する貴金属めっき品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 貴金属めっきは価格が高いことから、貴金属の使用量を減らすために、なるべくめっき厚を小さくするための努力がなされている。すなわち、めっき厚を小さくしても、貴金属めっき本来の性能が損なわれないようにするための研究が行われている。そのための研究は各分野において様々なテーマで行われているが、本願発明は下地めっき層の改善に関連して提案されたものである。貴金属めっきの厚さが0.5μm以下の仕様が多くなっている現状では、下地めっきが貴金属めっき皮膜に大きな影響を及ぼすと考えられる。

【0003】 現在のところ、貴金属めっきの下地めっきとしてNiめっきが多用されている。しかし、下地めっきとしてNiめっきだけを行った場合は、貴金属めっきの厚の減少に伴って耐食性も低下してしまい、前述の如き貴金属めっき厚を減少させる要請に応じられない。そこで、本願出願人は、Niめっきに代わる下地めっきとしてのブロンズめっき(Cu-Sn-Zn)をすでに発表している〔信学技報TECHNICAL REPORT OF IEICE, EMD9-2-72(1992-10)〕。このブロンズめっきを下地めっきとした場合は、Niめっきに比較して、良好な耐食性が得られることが判明している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、このようなブロンズめっきを下地めっきとした貴金属めっき品であっても、すべての腐食環境において優れた耐食性を示すものではなかった。すなわち、耐食性試験としては、(1)塩水噴霧試験、(2)硝酸パッキ試験、(3)SO₂・H₂S混合ガス試験などがあるが、そのうち、(1)塩水噴霧試験と(3)SO₂・H₂S混合ガス試験に関しては、Ni下地めっきに比べて、良好な耐食性を示すものの、(2)硝酸パッキ試験に関しては耐食性の改善が見られなかった。

【0005】 また、Ni下地めっきに代えて、ブロンズ

めっきにした場合は、前述のようにある一定の耐食性が向上する反面、耐熱性や半田ぬれ性がNi下地めっきの場合よりも低下することが判明した。従って、このような特性が要求されないめっき品、例えば装飾品等への適用は好ましいが、リードフレームの如き耐熱性や半田ぬれ性が要求される電子部品への適用は不適であった。

【0006】 この発明はこのような従来の技術に着目してなされたものであり、広範囲な腐食環境下において良好な耐食性を示す貴金属めっき品、及びそれに加えて耐熱性や半田ぬれ性も具備した貴金属めっき品を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明の貴金属めっき品は、素材の表面に、Cu-Sn-Zn合金の下地めっき層を形成し、その上に貴金属めっき層を形成してなる貴金属めっき品において、前記下地めっき層中のSn比率が25wt%以上であることを要旨としている。

【0008】 すなわち、ブロンズめっき(Cu-Sn-Zn)中におけるSn比率を変えて耐食試験((1)塩水噴霧試験、(2)硝酸パッキ試験、(3)SO₂・H₂S混合ガス試験)を行ったところ、Sn比率を25wt%以上にすることにより、(1)塩水噴霧試験、(2)硝酸パッキ試験、(3)SO₂・H₂S混合ガス試験の全てにおいて、良好な耐食性が得られる。但し、耐熱性や半田ぬれ性は低下する。従って、装飾品等への用途には適しているが、電子部品等への用途は不適である。

【0009】 また、別の発明に係る貴金属めっき品は、前記Cu-Sn-Zn合金に代えて、Cu-Sn合金の下地めっき層を形成したものである。下地めっき層中のSn比率が25wt%以上であれば、Cu-Sn-Zn合金に代えて、Cu-Sn合金の下地めっき層を形成しても、同等の耐食性が得られる。

【0010】 更に、別の発明に係る貴金属めっき品は、前記下地めっき層と貴金属めっき層との間にNiめっき層を形成したものである。該Niめっき層を形成することにより、前記の如き耐食性と共に、耐熱性や半田ぬれ性も具備した貴金属めっき品が得られる。従って、装飾品でも、電子部品でも、どのような用途にも適している。尚、このNiめっきの厚さは0.5~3μmが好適である。

【0011】 以上において、「素材」とは、42合金やコパル等の鉄・ニッケル合金、真ちゅうやリン青銅等のCu合金、ABSやエポキシ等のプラスチックが好適である。尚、素材の表面にレベリング用のCuめっき等を予め施しておいても良い。

【0012】 「貴金属めっき」とは、Au、Ag、Pd、Rh、Ru、Ptめっき、又はこれらの合金めっきを意味する。

【0013】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説

明する。

【0014】実施例1

図1はこの実施例1に係る貴金属めっき品を示す図であり、Au合金めっきを施したインテリア製品である。素材1はCu製で、面積 $4 \times 2 \text{ cm}^2$ 、厚さ0.3mmのテストピースである。この素材1の上にCu-Sn-Zn合金の下地めっき層2を形成し、更にこの下地めっき層2の上に、Au合金による貴金属めっき層3を形成し*

*たものである。

【0015】めっき浴条件は以下の表1の通りである。表1から分かるように、ブロンズめっきの場合は、めっきを行う浴組成や電流密度により、合金組成が変化する。尚、この表1は、実施例1だけでなく、後述する実施例2、3で使用するめっき浴条件も記載してある。

【0016】

【表1】

めっき液	項 目	めっき液の概 略	No.	電流密度 (A/dm ²)	めっき厚 (μm)	比率(wt%) Cu:Sn:Zn
下地めっき層	(実施例1) ブロンズめっき (Cu-Sn-Zn)	アルカリシアン浴 光沢外観	(1)	3	3	65:30:5
			(2)	4	3	71:25:4
			(3)	2	3	69:24:7
			(4)	4	3	79:17:4
			(5)	6	3	82:15:3
	(実施例2) ブロンズめっき (Cu-Sn)	アルカリシアン浴 光沢外観	(6)	3	3	70 : 30
			(7)	4	3	75 : 25
			(8)	2	3	78 : 22
			(9)	4	3	82 : 18
			(10)	6	3	85 : 15
貴金属めっき層	(比較例) (実施例3) Niめっき	スルファミン酸浴 半光沢外観	(11)	2	3	
	(実施例1・2) 硬質金めっき	弱酸性シアン浴 金-コバルト系	(12)	2	0.1	
			(13)	2	0.3	
			(14)	2	0.5	
			(15)	2	1.0	
	(実施例3) 純金めっき	中性シアン浴	(16)	0.4	0.5	
			(17)	0.4	1.0	

【0017】表1中に記載されためっき浴の具体的組成は以下の通りである。

〔ブロンズめっき (Cu-Sn-Zn合金)〕
めっき浴組成 (アルカリシアン浴)

5	6
・シアン化第一銅	20 g / 1 (表1の(1) (2) 用) 30 g / 1 (＃(3) (4) (5) 用)
・スズ酸カリウム	50 g / 1 (＃(1) (2) 用) 15 g / 1 (＃(3) (4) (5) 用)
・シアン化亜鉛	5 g / 1 (＃(1) (2) 用) 14 g / 1 (＃(3) (4) (5) 用)
・シアン化カリウム	80 g / 1 (＃(1) (2) 用) 90 g / 1 (＃(3) (4) (5) 用)
・光沢剤	5 ml / 1 ((1) ~ (5) 共通)
・pH	12.5 (＃(1) (2) 用) 11.5 (＃(3) (4) (5) 用)
・温度	50℃ ((1) ~ (5) 共通)

【0018】

〔ブロンズめっき (Cu-Sn合金)〕

めっき浴組成 (アルカリシアン浴)

・シアン化第一銅	17 g / 1 (＃(6) (7) 用) 25 g / 1 (＃(8) (9) (10) 用)
・スズ酸カリウム	50 g / 1 (＃(6) (7) 用) 15 g / 1 (＃(8) (9) (10) 用)
・シアン化カリウム	75 g / 1 (＃(6) (7) 用) 85 g / 1 (＃(8) (9) (10) 用)
・光沢剤	5 ml / 1 ((6) ~ (10) 共通)
・pH	12.5 ((6) ~ (10) 共通)
・温度	50℃ (＃(6) (7) 用) 45℃ (＃(8) (9) (10) 用)

【0019】

〔ニッケルめっき (Ni)〕

めっき浴組成 (スルファミン酸浴)

・スルファミン酸ニッケル	340 g / 1 (＃(11) 用)
・塩化ニッケル	15 g / 1 (＃(11) 用)
・ホウ酸	40 g / 1 (＃(11) 用)
・光沢剤	20 ml / 1 (＃(11) 用)
・pH	3 (＃(11) 用)
・温度	55℃ (＃(11) 用)

【0020】〔硬質金めっき (Au合金)〕

めっき浴組成 (弱酸性シアン浴、金-コバルト系)

・シアン化カリウム	15 g / 1 ((12) ~ (15) 共通)	・シアン化カリウム	12 g / 1 ((16) (17) 共通)
・硫酸コバルト	2.5 g / 1 ((12) ~ (15) 共通)	・クエン酸塩	150 g / 1 ((16) (17) 共通)
・クエン酸塩	100 g / 1 ((12) ~ (15) 共通)	・リン酸塩	25 g / 1 ((16) (17) 共通)
・有機光沢剤	50 ml / 1 ((12) ~ (15) 共通)	・硫酸タリウム	15 mg / 1 ((16) (17) 共通)
・pH	5 ((12) ~ (15) 共通)	・pH	6 ((16) (17) 共通)
・温度	40℃ ((12) ~ (15) 共通)	・温度	60℃ ((16) (17) 共通)

【0021】〔純金めっき (Au)〕

めっき浴組成 (中性シアン浴)

【0022】次に、各評価試験について説明する。

耐食性試験

(塩水噴霧試験)

50 ・試験方法 JIS Z 2371に準じて試験を行う

た。

・試験条件 NaCl 5% 温度35℃ 時間7
2時間

・評価方法 試験後の腐食状態を肉眼にて観察した。
(硝酸パッキ試験)

・試験方法 3リットルデシケータの底部に硝酸(61
%) 100mlを入れ、上部に試験片をつるした。

・試験条件 温度25℃ 時間60分

・評価方法 試験後の腐食状態を肉眼にて観察した。 *

* (SO₂・H₂S混合ガス試験)

・試験方法 山崎精機社製ガス試験機を使用。

・試験条件 ガス濃度 SO₂ 10ppm H₂S 3ppm

温度40℃ 湿度75% 時間96時間

・評価方法 試験後の腐食状態を肉眼にて観察した。

結果は以下の表2の通りであった。

【0023】

【表2】

試験項目	硬質金 めっき厚 (μm)	評 価 結 果					
		比較例 Ni下地	ブロンズめっき(Cu-Sn-Zn合金)下地				
			(5)Sn (15wt%)	(4)Sn (17wt%)	(3)Sn (24wt%)	(2)Sn (25wt%)	(1)Sn (30wt%)
塩水噴霧	02 0.1	×	×	×	△	○	○
	03 0.3	×	△	△	△	○	○
	04 0.5	△	○	○	○	○	◎
	05 1.0	△	○	○	○	○	◎
硝酸 パッキ	02 0.1	×	×	×	×	△	△
	03 0.3	×	×	×	×	△	○
	04 0.5	△	△	△	△	○	○
	05 1.0	△	△	△	△	○	○
SO ₂ , H ₂ S 混合ガス	02 0.1	×	○	○	◎	◎	◎
	03 0.3	×	◎	◎	◎	◎	◎
	04 0.5	×	◎	◎	◎	◎	◎
	05 1.0	×	◎	◎	◎	◎	◎

評価基準 ◎ 変色なし
○ わずかに変色
△ かなり変色
× 著しく変色

【0024】表2の通り、Sn比率が24wt%以下の場合、硝酸パッキ試験ではほとんど耐食性に差異が認められなかったが、塩水噴霧、SO₂・H₂S混合ガス試験では、ブロンズめっきの方がNiめっきより優れた耐食性を示した。そして、Sn比率が25wt%以上になると、硝酸パッキ試験も含めた全ての項目において優れた耐食性を示した。このように、ブロンズめっきの耐食性がNiめっきよりも優れている理由としては、AuとNiの電位差に比べ、Auとブロンズの電位差が小さ

いことから、局部電池作用によるピンホールを通じての下地めっきの腐食が抑制されるためと考えられる。

【0025】実施例2

図2はこの実施例2に係る貴金属めっき品を示す図であり、下地めっき層4をCu-Sn合金にした。それ以外は、実施例1と同じである。めっき浴条件は前記の表1の通りである。結果は以下の表3の通りであった。

【0026】

【表3】

試験項目	硬質金 めっき厚 (μm)	評 価 結 果					
		比較例 Ni下地	ブロンズめっき (Cu-Sn合金) 下地				
			(10)Sn (15 wt%)	(9)Sn (18 wt%)	(8)Sn (22 wt%)	(7)Sn (25 wt%)	(6)Sn (30 wt%)
塩水噴霧	02 0.1	×	×	×	△	○	○
	03 0.3	×	△	△	△	○	○
	04 0.5	△	○	○	○	○	◎
	05 1.0	△	○	○	○	○	◎
硝酸 パッキ	02 0.1	×	×	×	×	△	△
	03 0.3	×	×	×	×	△	○
	04 0.5	△	△	△	△	○	○
	05 1.0	△	△	△	△	○	○
SO ₂ , H ₂ S 混合ガス	02 0.1	×	○	○	◎	◎	◎
	03 0.3	×	◎	◎	◎	◎	◎
	04 0.5	×	◎	◎	◎	◎	◎
	05 1.0	×	◎	◎	◎	◎	◎

評価基準 ◎ 変色なし
○ わずかに変色
△ かなり変色
× 著しく変色

【0027】表3の通り、Sn比率を25wt%以上にすると、実施例1と同様に、硝酸パッキ試験も含めた全
30 での項目において優れた耐食性を示した。

【0028】実施例3

図3はこの実施例3に係る貴金属めっき品を示す図であり、電子部品としてのリードフレームの表面に金めっきを施したものである。素材5は42合金 (Fe/Ni合金) 製である。この素材5の上にCu-Sn-Zn合金の下地めっき層2を形成し、更にこの下地めっき層2の上に、1 μm のNiめっき層6を形成し、最後にAu (純金) による貴金属めっき層7を形成したものであ

る。尚、Niめっき層6は比較例と同じめっき状態で形成した。次に、各評価試験について説明する。

【0029】耐熱性試験

・試験方法 米国TRANS TEMP社製電気炉 (ゴールドファーンズ) を使用。

・試験条件 温度250℃ 時間60分 大気雰囲気

・評価方法 加熱後の腐食状態を肉眼にて観察した。また、加熱前後の接触抵抗を測定した。

結果は以下の表4の通りであった。

【0030】

【表4】

下地めっき層	電流密度 (A/dm ²)	金表面	金めっき (μm)	接触抵抗 (mΩ)	
				加熱 前	加熱 後
(比較例) Niめっきのみ	(1) 2	変色 なし	06 0.5	1.6	2.3
			07 1.0	1.4	1.5
比較例として (実施例1) ブロンズめっきのみ (Cu-Sn-Zn)	(1) 3	変色 あり	06 0.5	1.9	100以上
			07 1.0	1.8	100以上
	(2) 4		06 0.5	2.0	100以上
			07 1.0	1.9	100以上
	(3) 2		06 0.5	2.0	100以上
			07 1.0	1.9	100以上
	(4) 4		06 0.5	2.0	100以上
			07 1.0	1.8	100以上
(5) 6	06 0.5	1.8	100以上		
	07 1.0	2.2	100以上		
(実施例3) ブロンズめっき (Cu-Sn-Zn) + Niめっき	(1) 3	変色 なし	06 0.5	1.7	2.2
			07 1.0	1.5	1.9
	(2) 4		06 0.5	1.6	2.4
			07 1.0	1.6	2.0
	(3) 2		06 0.5	1.7	2.4
			07 1.0	1.5	2.2
	(4) 4		06 0.5	1.6	2.5
			07 1.0	1.4	2.0
(5) 6	06 0.5	1.6	2.6		
	07 1.0	1.6	2.1		

【0031】表4の通り、加熱前後の接触抵抗を測定したところ、下地めっき層としてブロンズめっきのみ（実施例1）を形成した場合は、加熱後の接触抵抗が著しく増加したが、実施例3のように、下地めっき層をブロンズめっき+Niめっきにしたところ、Sn比率に係わらず、従来のNiめっきのみの場合と同様に接触抵抗の増加がわずかであった。また、加熱後の腐食状態を肉眼で観察したところ、ブロンズめっきのみ（実施例1）の場合は、金表面が著しく変色したが、ブロンズめっき+Niめっきの場合は、従来のNiめっきのみの場合と同様に金表面の変色は確認できなかった。以上のことは、ブロンズめっきのみでは、ブロンズの成分であるCu、Sn、ZnがNiに比べて金中へ拡散し易く、金表面で酸化膜を形成するためと思われる。尚、表中において(1) (2)のものは、Sn比率が25wt%以上になるため、

前記の耐熱性と共に耐食性も向上している。加えて、ブロンズめっきをCu-Sn-Zn合金に代えて、Cu-Snにしても同等の結果が得られる。また、素材の表面にレベリング用のCuめっきを予め施しておいても同様の結果が得られる。

【0032】半田ぬれ性

・試験方法 日本アルファメタルズ社製フラックス ソルボンド R100-40に浸漬後、日本電熱計器社製半田槽に2秒間浸漬し、半田ぬれ面積を調べた。

・試験条件 半田組成 Sn63% Pb37% 温度 230℃

結果は以下の表5の通りであった。

【0033】

【表5】

下地めっき層	電流密度 (A/dm ²)	半田ぬれ性
(比較例) Niめっきのみ	(1) 2	○
比較例として (実施例1) ブロンズめっきのみ (Cu-Sn-Zn)	(1) 3	×
	(2) 4	×
	(3) 2	×
	(4) 4	×
	(5) 6	×
(実施例3) ブロンズめっき (Cu-Sn-Zn) + Niめっき	(1) 3	○
	(2) 4	○
	(3) 2	○
	(4) 4	○
	(5) 6	○

○ 半田ぬれ面積 95%以上
 × 半田ぬれ面積 95%未満

【0034】表5の通り、半田ぬれ性の試験をしたところ、下地めっき層としてブロンズめっきのみ（実施例1）を形成した場合は、はじきの現象がみられ、半田ぬれ面積は30～60%程度であった。これに対し、実施例3のように、下地めっき層をブロンズめっき+Niめっきにしたところ、従来のNiめっきのみの場合と同様に半田ぬれ面積が95%以上の良好な半田ぬれ性を示した。ブロンズめっきのみが、半田ぬれ性に劣る原因とし

20

ては、皮膜中の炭素、窒素の吸蔵が考えられる。尚、この表5に関しても、(1)(2)のものは、Sn比率が25wt%以上になるため、前記の半田ぬれ性と共に耐食性も向上している。

【0035】

【発明の効果】請求項1及び2記載の発明に係る貴金属めっき品は、以上説明してきた如き内容のものであって、(1)塩水噴霧試験、(2)硝酸バッキ試験、(3)SO₂・H₂S混合ガス試験の全てに関して優れた耐食性を示す。従って、住宅関連用品、仏具、洋食器などのエクステリア（及びインテリア）製品、時計、メガネ、ジュエリー、文具、ボタンなどの装飾品、への用途に適している。

【0036】請求項3記載の発明に係る貴金属めっき品は、前記耐食性に加えて、耐熱性及び半田ぬれ性にも優れるため、接点、コネクタ、リードフレーム、プリント基板、などの電子部品への用途に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例の貴金属めっき品を示す拡大断面図である。

【図2】第2実施例の貴金属めっき品を示す拡大断面図である。

【図3】第3実施例の貴金属めっき品を示す拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1、5 素材
- 2、4 下地めっき層
- 3、7 貴金属めっき層
- 6 Niめっき層

【図1】



【図2】



【図3】

